

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-295506

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl.

C01B 31/08

C01G 23/047

(21)Application number : 07-332762

(71)Applicant : PENTEL KK

(22)Date of filing : 28.11.1995

(72)Inventor : FUJIMAGARI HITOSHI

(30)Priority

Priority number : 06317522  
07 64847

Priority date : 28.11.1994  
28.02.1995

Priority country : JP  
JP

(54) HOLLOW ACTIVATED CARBON-TITANIUM DIOXIDE COMPOSITE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hollow activated carbon-titanium dioxide composite having the adsorptivity for harmful materials particular to activated carbon and the decomposability for harmful materials particular to titanium dioxide by mixing an melting a granular thermoplastic resin with a powdery activated carbon to produce a molding, sticking powdery titanium oxide alone or a composite or mixture with other materials directly or indirectly to the surface of the molding, and after that, carbonizing by heating to make the activated carbon molding hollow and to directly or indirectly fix the powdery titanium dioxide.

CONSTITUTION: The powdery activated carbon  $\geq 3$  times more than the particulate thermoplastic resin in volume ratio is preferably used. Gold, silver, titanium dioxide, zinc oxide, zeolite or the like can be properly used jointly with activated carbon. The granular thermoplastic resin such as polyethylene, polypropylene is used. As the titanium dioxide, the anatase type and rutile type can be used and the particle diameter is controlled to 0.1-1.0 $\mu$ m. The heating condition for obtaining the molding is 250-350°C. The size of the molding is preferably 100 $\mu$ m to 5mm.

Cited reference 4 (Japanese Patent Publication No. 8-295506)  
Paragraph [0007]

Hereinafter, the present invention is described. The shape or size of a powdered activated carbon used in the present invention may be properly selected in consideration of use of a hollow activated carbon-titanium dioxide composite regardless of a raw material or a manufacturing method. And, the powdered activated carbon may have a completely amorphous shape or a fibrinous shape. The larger a specific surface area of the used powdered activated carbon is, the larger a specific surface area of the obtained hollow activated carbon molding is. Meanwhile, in some instances, a chemical activated carbon may contain more impurity than a gas activated carbon. The excessive impurity may hinder formation of a hollow activated carbon molding. Therefore, it is preferable to clean the activated carbon in advance using an inorganic acid such as hydrochloric acid, thereby removing the impurity, if necessary. And, a granular thermoplastic resin is dispersedly mixed with the powdered activated carbon so that the powdered activated carbon exists on the periphery of the granular thermoplastic resin with thickness equal to or larger than the thickness of a wall of an activated carbon for a hollow activated carbon molding or an activated carbon molding to be obtained. At this time, the powdered activated carbon is preferably used at least 3 times as much as the granular thermoplastic resin in volume ratio. Other materials, for example gold, silver, copper, titanium dioxide, zinc oxide, zeolite or the like can be properly used in combination with the activated carbon.

特開平8-295506

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/08			C 0 1 B 31/08	Z
C 0 1 G 23/047			C 0 1 G 23/047	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-332762	(71) 出願人	000005511 べんてる株式会社 東京都中央区日本橋小網町7番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月28日	(72) 発明者	藤曲 等 埼玉県北葛飾郡吉川町大字川藤125 べん てる株式会社吉川工場内
(31) 優先権主張番号	特願平6-317522		
(32) 優先日	平6(1994)11月28日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-64847		
(32) 優先日	平7(1995)2月28日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

## (54) 【発明の名称】 中空状活性炭・二酸化チタン複合体及びその製造方法

## (57) 【要約】 (修正有)

【目的】 活性炭の有する吸着能と二酸化チタンの有害物質分解能とを共有する中空状活性炭・二酸化チタン複合体及びその製造方法を提供する。

【構成】 真球状ポリエチレンと3倍量の粉末活性炭とを混合し、それを処理温度300℃、回転数2回転/分のロータリーキルン内に10分間熱処理した。ロータリーキルンから取り出した処理された材料を容器に移し、空气中で室温から250℃迄2℃/分の速度で昇温させて250℃で1時間保持する不融化处理を施した。窒素雰囲気中で600℃、1時間保持し炭化処理を行い、余分の活性炭をふるいで除去して中空状活性炭成形物を得た。これを二酸化チタン粉末中に埋設した後、空气中で250℃、1時間保持する熱処理を施し、余剰の酸化チタン粉末をふるいで除去し、外径1200~2000μmの球状中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭粉末と粒子状熱可塑性樹脂の炭化体よりなる中空状活性炭成形物の少なくとも外表面に二酸化チタン粉末単独、もしくは、二酸化チタン粉末と他の物質とを配した中空状活性炭・二酸化チタン複合体。

【請求項2】 粒子状熱可塑性樹脂と活性炭粉末とを使用し、前記粒子状熱可塑性樹脂と活性炭粉末とを混合した後、粒子状熱可塑性樹脂を溶解・炭化させることにより中空状活性炭成形物を製造し、更に、該中空状活性炭成形物の少なくとも外表面に二酸化チタン粉末の単独、もしくは、二酸化チタン粉末と他の物質との複合物、もしくは、二酸化チタン粉末と他の物質との混合物を直接または間接に付着させた後、熱処理を施して二酸化チタン粉末を直接または間接に固着させることを特徴とする中空状活性炭・二酸化チタン複合体の製造方法。

【請求項3】 粒子状熱可塑性樹脂と活性炭粉末とを使用し、前記粒子状熱可塑性樹脂と活性炭粉末とを混合した後、粒子状熱可塑性樹脂を溶解させることにより活性炭成形物を製造し、更に、該活性炭成形物の少なくとも外表面に二酸化チタン粉末の単独、もしくは、二酸化チタン粉末と他の物質との複合物、もしくは、二酸化チタン粉末と他の物質との混合物を直接または間接に付着させた後、炭化熱処理を施すことにより活性炭成形物を中空状と共に、二酸化チタン粉末を直接または間接に固着させることを特徴とする中空状活性炭・二酸化チタン複合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸着性、軽量性など優れた性能を有する材料として現在利用が期待されている中空状活性炭成形物の少なくとも外表面に、光の照射により環境汚染物質等を分解、無害化する性能を有することで近年注目を浴びている二酸化チタン粉末を固着させた、中空状活性炭・二酸化チタン複合体及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】中空状炭素成形物の製造方法には、熱可塑性有機高分子材料、石油ピッチなどの澱青物原料に低沸点溶剤などの膨張剤を均一に混合した後、適当な粒径の粉粒体とし、次いで加熱炭化する方法（例えば、特公昭49-30253号公報、特公昭61-14110号公報、特開昭61-83239号公報）や、熱可塑性樹脂などの基材を高沸点の物質で被覆して多層構造の球体とした後、加熱炭化する方法（例えば、特公昭50-29837号公報）などが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これら方法において、膨張剤を使用する方法においては、それぞれの原料に適した膨張剤の選出、有機溶剤類の取扱い、膨張剤含有粒子の調整方法、更には、熱処理時の条件設定や取扱い

など難しい点が多く、また、多層構造を経る方法においては、比較的粒径の大きい中空体しか得られないという欠点がある。加えて、これら何れの方法においても、炭素体が活性炭であるもの、即ち、中空状活性炭成形物とするには、更に、活性炭機能を発揮するものとするだけの技術を付加しなければならない。中空部から外界への連通気孔を十分に有するものとするもの、その一つである。

【0004】そこで、本発明者は、種々の粒径の中空状活性炭成形物を非常に簡便なプロセスにより製造する方法について、先に一つの提案をした（特開平5-301784号公報）。粒子状熱可塑性樹脂と活性炭粉末とを使用し、粒子状熱可塑性樹脂を活性炭粉末中に埋設した後、この粒子状熱可塑性樹脂を溶解・炭化させる熱処理を施すことにより中空状活性炭成形物を製造するというものである。この製法によれば、中空部から外界への連通気孔を十分に有するなど活性炭機能を十分に発揮する中空状活性炭成形物を容易に得られる。ここで、単なる活性炭粉末の集合粒子状物ではなく中空状の成形物になるのは、溶解した粒子状熱可塑性樹脂に活性炭粉末が入り込んでいくのではなく、溶解した粒子状熱可塑性樹脂が活性炭粉末（集合物）相互の隙間に浸透していくことによると推察される。

【0005】一方、二酸化チタンは光を照射することにより活性酸素を発生させ、その活性酸素が環境汚染物質等を分解、無害化することで近年特に注目されており、水処理、大気処理、土壌処理など広い分野での応用が期待されている。本発明は、前述の中空状活性炭成形物の少なくとも外表面にこの二酸化チタン粉末を固着させることにより、活性炭の有する有害物質吸着能と二酸化チタンの有する有害物質分解能とを共有する中空状活性炭・二酸化チタン複合体及びその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、活性炭粉末と粒子状熱可塑性樹脂の炭化体よりなる中空状活性炭成形物の少なくとも外表面に二酸化チタン粉末単独、もしくは、二酸化チタン粉末と他の物質とを配した中空状活性炭・二酸化チタン複合体を第1の要旨とし、粒子状熱可塑性樹脂と活性炭粉末とを使用し、前記粒子状熱可塑性樹脂と活性炭粉末とを混合した後、粒子状熱可塑性樹脂を溶解・炭化させることにより中空状活性炭成形物を製造し、更に、該中空状活性炭成形物の少なくとも外表面に二酸化チタン粉末の単独、もしくは、二酸化チタン粉末と他の物質との混合物を直接または間接に付着させた後、熱処理を施して二酸化チタン粉末を直接または間接に固着させることを特徴とする中空状活性炭・二酸化チタン複合体の製造方法を第2の要旨とし、粒子状熱可塑性樹脂と活性炭粉末とを使用し、前記粒子状熱可塑性樹

脂と活性炭粉末とを混合した後、粒子状熱可塑性樹脂を溶融させることにより活性炭成形物を製造し、更に、該活性炭成形物の少なくとも外表面に二酸化チタン粉末の単独、もしくは、二酸化チタン粉末と他の物質との複合物、もしくは、二酸化チタン粉末と他の物質との混合物を直接または間接に付着させた後、炭化熱処理を施すことにより活性炭成形物を中空状にすると共に、二酸化チタン粉末を直接または間接に固着させることを特徴とする中空状活性炭・二酸化チタン複合体の製造方法を第3の要旨とする。

【0007】以下、本発明について詳述する。本発明で使用する活性炭粉末としては、原材料や製造方法などによらず、中空状活性炭・二酸化チタン複合体の用途を考慮して、性状や大きさを適宜選択すればよい。また、完全な不定形であるとか繊維的形狀を有するとかの形状面において最も適宜である。使用する活性炭粉末の比表面積が大きい程得られる中空状活性炭成形物の比表面積も大きくなる。尚、薬品賦活炭はガス賦活炭に比べて不純物含有量が多いことがあり、この不純物があまりに多いと中空状活性炭成形物の形成を阻害することもあるので、必要に応じて予め硫酸などの無機酸で活性炭を洗浄処理して不純物を除去しておくのもよい。また、粒子状熱可塑性樹脂の周りに得ようとする中空状活性炭成形物あるいは活性炭成形物を構成する活性炭の壁厚以上の厚さに活性炭粉末が存在するように、粒子状熱可塑性樹脂と活性炭粉末とを分散混合させるが、この時、粒子状熱可塑性樹脂の少なくとも体積比で3倍以上の活性炭粉末を使用することが好ましい。更に、活性炭とともに、金、銀、銅、二酸化チタン、酸化亜鉛、ゼオライトなど他の材料を適宜併用することもできる。

【0008】粒子状熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニルとかこれらの混合物など種々のものが挙げられる。比較的小さな中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得ようとするときは熱処理による炭素収率も比較的小さくし、比較的大きな中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得ようとするときには熱処理による炭素収率も比較的大きくするのが好ましい。即ち、粒子状熱可塑性樹脂の大きさは、活性炭粉末の粒径に対して5倍以上あることが好ましいが、活性炭粉末自体が非常に小さなものを選択できるので粒子状熱可塑性樹脂も十分に小さなものを選択でき、得られる中空状活性炭・二酸化チタン複合体も非常に小さなものとしてすることができる。しかし、このとき、なるべく空洞状の中空部を確保するには炭素収率があまり大きくない方がよい。また、大きな粒子状熱可塑性樹脂を使用することによって大きな中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得ることができる。しかし、このとき、炭素収率が小さ過ぎれば得る中空状活性炭・二酸化チタン複合体の形状を安定させるのがそれだけ難しくなる。尚、概ねにおい

ては炭素収率を1~10%程度とするとい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロンなどは、酸化性雰囲気による不融性処理、次いで非酸化性雰囲気による炭化処理を施すことによって、また、ポリ塩化ビニルやポリ酢酸ビニルなどは、酸化性雰囲気による不融性処理を施さずに非酸化性雰囲気による熱処理を施すことによって、それぞれ容易に炭素収率を1~10%程度にできる。また、ポリエチレンは数 $\mu\text{m}$ ~1000 $\mu\text{m}$ を超える種々の粒径の真球状物や粒状物が、あるいは、数mm程度の各種ベレットが市販品として揃っており、得ようとする中空状活性炭・二酸化チタン複合体の大きさの設定が簡単である。

【0009】二酸化チタンとしては、アナタース形、ルチル形のどちらの結晶形のものも使用でき、更に、近年開発が進んでいる超微粒子状のものやアモルファス状のもの、あるいは疎水性の表面状態を有するもの等、使用する状況に応じて種々選択できる。一般に、二酸化チタンの粒径は0.1~1.0 $\mu\text{m}$ 程度であるが、超微粒子状のものとは2~50nm程度となり、光活性度が一般のものよりも増す。また、PMMAで表面処理した二酸化チタンの集合体である二酸化チタン・PMMA複合微粒子（商品としては、積水化成工業（株）製の「テクポリマーMBTP」や「テクポリマーMBT」等）がある。は、中空状活性炭成形物あるいは活性炭成形物の外表面への固着強度が向上するため特に好ましいものである。

【0010】中空状活性炭成形物を得るまでの熱処理は、前述したように粒子状熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜行なえばよい。例えば、空気、酸素等の酸化性雰囲気や室温から250~350℃まで昇温して粒子状熱可塑性樹脂外表面への活性炭粉末の固着、及び、不融性処理を施した後、窒素、アルゴン等の不活性ガス中や真空中などの非酸化性雰囲気や粒子状熱可塑性樹脂が炭化する温度まで熱処理を施したり、酸化性雰囲気による熱処理を施さずに、直接、非酸化性雰囲気により、粒子状熱可塑性樹脂が炭化する温度まで熱処理を施したりする。また、活性炭成形物を得るには前述の熱処理のうち、250~350℃までの熱処理でよく、熱処理後、余剰の活性炭粉末をふるい等で除去して得る。熱処理温度と処理時間の条件によっては既にこの段階で中空状活性炭成形物になる場合もある。これらの熱処理のうち、粒子状熱可塑性樹脂の溶融温度領域にあっては粒子状熱可塑性樹脂と活性炭粉末とを回転させるながら行うのが好ましい。簡単には、材料を収容した容器自体が回転し加熱できればよい。例えば、粒子状熱可塑性樹脂と混合した活性炭粉末をロータリーキルン等の回転罐に収容し、回転させながら熱処理を行う。回転罐の回転数、処理温度、処理時間などは適宜設定するが、まず回転数はあまりに小さいと材料が回転罐内で平行移動するだけなので、少なくとも1回転/分以上が好ましく、また、逆に大き過ぎる

と付着した活性炭粉末粒子が離脱する恐れがあるため10回転/分以下に抑えた方がよい。処理温度は粒子状熱可塑性樹脂の熔融温度領域であるが、活性炭の壁厚を厚くしうとするならば、粒子状熱可塑性樹脂の分解温度より低い範囲内で、できるだけ高い熔融温度領域を採用するのがよい。例えば、粒子状熱可塑性樹脂としてポリエチレンを使用するならば約250～350℃程度が好ましい。処理時間は処理温度との関係で設定するのがよく、処理温度が高い場合には短くてもよいが、比較的処理温度が低い場合には長くする必要がある。粒子状熱可塑性樹脂は回転が内での空気との接触で十分に不融処理が施されれば、その後、直ちに非酸化性雰囲気による炭化処理を施すことができるが、回転が内での空気との接触が不十分で不融処理が不完全であるならば、炭化処理を施す前に改めて酸化性雰囲気による不融処理を施す必要がある。この時、材料は回転させる必要はなく静置のままでよい。不融処理を施した後、非酸化性雰囲気による炭化処理を施すが、最高温度は概ね数百℃程度で十分である。また、必要に応じて賦活処理を施してもよい。熱処理後、余剰の活性炭粉末をふるい等で除去して、中空状活性炭成形物を得る。中空状活性炭成形物の大きさは数μm～数mmの範囲で自由に得ることができるが、あまりに小さいと粉末活性度と差がなくなり、逆に、あまりに大きいと単位重量当たりの有効面積が小さくなってしまい、実用強度も不足するため100μm～5mm程度に抑えるのが好ましい。もともと、強度の必要性があまりない場合には更に大きくしてもよい。中空状活性炭成形物の中空部分は、外界と連通しているため、気体等がこの中空部分に入り込み、内外広範囲の活性炭が機能を発揮する。更に、軽量であるが、粉末状ではないため、取扱性も非常に良好となる。

【0011】次に、得られた中空状活性炭成形物あるいは活性炭成形物（以後、「基材」という）の少なくとも外表面に二酸化チタン粉末を固着させる方法として、基材の外表面に二酸化チタン粉末をまぶしたり、基材を二酸化チタン粉末中で攪拌したりして、基材と二酸化チタンとを十分に接触付着させた後、熱処理を施して基材の外表面に二酸化チタン粉末を固着させるのが簡単な方法である。基材として中実活性炭成形物を用いた場合、炭化熱処理によって粒子状熱可塑性樹脂の残存分が活性炭成形物の外表面に移動し、それにより二酸化チタン粉末の固着が確かなものとなる。一方、基材として中空状活性炭成形物を用いた場合には、粒子状熱可塑性樹脂の炭化が既に終了しているため、二酸化チタン粉末の固着は強固なものとはならない。そのため、必要に応じて二酸化チタン粉末に少量のバインダーを混合して使用したり、基材の外表面にバインダーの溶液などを塗布したりして使用するのがよい。バインダーとしては熱可塑性樹脂や無水珪酸のコロイド水溶液などを一例として挙

げることができる。熱可塑性樹脂の中でもポリ塩化ビニ

リデン樹脂は、不活性雰囲気中または真空中で加熱すると、賦活処理なしで活性炭化するため好ましいものである。また、無水珪酸の超微粒子は基材と二酸化チタン粉末との間に介在させれば、高温熱処理によりシリカ粒子間で表面緻密化された後に多孔質構造となり、これにより基材への二酸化チタン粉末の固着強度を高めるとともに活性炭機能も確保する。更に、前述したように二酸化チタン・PMMA複合微粒子を使用すると、熱処理で溶融したPMMAが接着剤の役目を果たし、バインダーの使用なしで基材の外表面への二酸化チタン粉末の固着強度が向上するため、特に好ましい。ただ、この場合には個々の成形物が接触固着しないように、二酸化チタン・PMMA複合微粒子を付着させた基材表面に、改めて未処理の二酸化チタン粉末を付着させたりしてから熱処理を施す必要がある。熱処理温度は数百℃程度まででよいが、基材として中実活性炭成形物を用いた場合には、中空状活性炭成形物を得る時と同じく必要に応じて不融処理を施した後、非酸化性雰囲気による炭化処理を施す。尚、不融処理とそれ後の炭化処理とは、基材を二酸化チタン粉末中に埋設した状態で施してもよいし、炭化処理だけをそのようにして施してもよい。

【0012】以上の処理により得られる中空状活性炭・二酸化チタン複合体は、基材外表面への二酸化チタン粉末とその固着の形態により、次の6つの種類に分けられるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

- (1) 基材外表面に二酸化チタン粉末が単独に、直接固着。（後述の実施例1、4）
- (2) 基材外表面に二酸化チタン粉末と他の物質との複合物が直接固着。（後述の実施例2、3、5）
- (3) 基材外表面に二酸化チタン粉末と他の物質との混合物が直接固着。（後述の実施例6、11）
- (4) 基材外表面に二酸化チタン粉末が単独に、他の物質を介して固着。（後述の実施例7、8）
- (5) 基材外表面に二酸化チタン粉末と他の物質との複合物が、更に他の物質を介して固着。（後述の実施例9）
- (6) 基材外表面に二酸化チタン粉末と他の物質との混合物が、更に他の物質を介して固着。（後述の実施例10）

【0013】得られた中空状活性炭・二酸化チタン複合体は、吸着性、軽量性など優れた性能を有する中空状活性炭成形物の外表面に、光の照射により環境汚染物質などを分解、無害化させる性能を有する二酸化チタン粉末を固着させたものであり、活性炭の有する有害物質吸着能と二酸化チタンの有する有害物質分解能とを共有し、水処理、大気処理、土壌処理などの環境分野での使用、あるいは、家庭内でのペットやトイレなどの臭いや汚れの除去、水槽内の藻の除去など、様々な用途に効果が期待できるものである。

【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

〈実施例1〉フロービーズCL-12007（住友精化（株）製の真珠状ポリエチレン：粒度範囲：600～1200 $\mu$ m、融点：107℃）と3倍量のダイヤソープF100（三菱化成工業（株）製の粉末活性炭：粒径：100メッシュ以下）とを混合し、それを処理温度300℃、回転数2回転／分の条件のロータリーキルン内に入れ10分間の熟処理を施した。次に、ロータリーキルンから取り出した材料を容器に移し、空气中で室温から250℃まで2℃／分程度の速度で昇温させて250℃で1時間保持する不融化处理を施した。その後、窒素雰囲気中で600℃、1時間保持の炭化処理を施し、熟処理終了後、余剰の活性炭粉末をふるいで除去して、中空状活性炭成形物を得た。次に、この中空状活性炭成形物をTITONO・R7E（堺化学工業（株）製の二酸化チタン粉末：平均粒径：0.2 $\mu$ m）中に埋設した後、空气中で250℃、1時間保持する熟処理を施し、熟処理終了後、余剰のTITONO・R7Eをふるいで除去して、外径1200～2000 $\mu$ mの球状の中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

【0015】〈実施例2〉実施例1で得た中空状活性炭成形物の外表面に、テクポリマーMBTP（積水化成工業（株）製の二酸化チタン・PMMA複合微粒子：平均粒径：5 $\mu$ m）を十分にまぶして付着させた後、これをTITONO・R7E中に埋設して熟処理した以外、すべて実施例1と同様にして、中空状活性炭成形物外表面への二酸化チタン粉末の固着強度が実施例1よりも高い、外径1200～2000 $\mu$ mの球状の中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

【0016】〈実施例3〉フロービーズCL-5007（住友精化（株）製の真珠状ポリエチレン：粒度範囲：200～500 $\mu$ m、融点：107℃）と3倍量のダイヤソープF100とを混合した後、実施例1と同じ条件でロータリーキルンにて熟処理し、熟処理終了後、余剰の活性炭粉末をふるいで除去して活性炭成形物を得た。次に、この活性炭成形物の外表面にテクポリマーMBTPを十分にまぶして付着させた後、これをTITONO・R7E中に埋設して、空气中で250℃、1時間保持する不融化处理を施した。その後、窒素雰囲気中で600℃、1時間保持の炭化処理を施し、熟処理終了後、余剰のTITONO・R7Eをふるいで除去して、実施例2と同様に二酸化チタン粉末の固着強度が高い、外径400～900 $\mu$ mの球状の中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

【0017】〈実施例4〉フロービーズCL-5007と3倍量のダイヤソープF100とを混合し、それを処理温度250℃、回転数2回転／分の条件のロータリーキルン内に入れ20分間の熟処理を施し、熟処理終了後、余剰の活性炭粉末をふるいで除去して活性炭成形物

を得た。次に、この活性炭成形物をチタニアIT-PC（出光石油化学（株）製の超微粒子状二酸化チタン粉末：平均粒径：60nm）中に埋設して、窒素雰囲気中で600℃、1時間保持の炭化処理を施し、熟処理終了後、余剰のチタニアIT-PCをふるいで除去して、外径400～900 $\mu$ mの球状の中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

【0018】〈実施例5〉UBE：L519（宇部興産（株）製の円柱状ポリエチレンペレット：直径約3.5mm、高さ約2mm、融点104℃）と5倍量のダイヤソープF100とを混合し、それを処理温度300℃、回転数3回転／分の条件のロータリーキルン内に入れ15分間の熟処理を施した。次に、ロータリーキルンから取り出した材料を容器に移し、空气中で室温から250℃まで2℃／分程度の速度で昇温させて、250℃で1時間保持する不融化处理を施した。その後、窒素雰囲気中で600℃、1時間保持の炭化処理を施し、熟処理終了後、余剰の活性炭粉末をふるいで除去して、中空状活性炭成形物を得た。次に、この中空状活性炭成形物にテクポリマーMBTPを十分にまぶして付着させた後、これをTITONO・R7E中に埋設して、空气中で250℃、1時間保持する熟処理を施し、熟処理終了後、余剰のTITONO・R7Eをふるいで除去して、実施例2と同様に二酸化チタン粉末の固着強度が高い、直径約5mm、高さ約3mmのほぼ円柱状の中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

【0019】〈実施例6〉実施例1で得た中空状活性炭成形物を、メルエチルケトン中に浸漬して十分にメルエチルケトンを含浸させた後、この外表面にポリ塩化ビニリデン樹脂粉末（ダウケミカル社製）とTITONO・R7Eとを1：5（重量比）に分散混合させた粉末を十分にまぶして付着させ、これをTITONO・R7E中に埋設して、窒素雰囲気中で700℃、1時間保持の熟処理を施し、熟処理終了後、余剰のTITONO・R7Eをふるいで除去して、中空状活性炭成形物外表面への二酸化チタン粉末の固着強度を高めポリ塩化ビニリデン樹脂粉末を活性炭化した後、外径1200～2000 $\mu$ mの球状の中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

【0020】〈実施例7〉M-141（昭和電工（株）製の円柱状ポリエチレンペレット：直径約2.5mm、高さ約3.5mm）と5倍量のダイヤソープF100とを混合し、それを処理温度350℃、回転数4回転／分の条件のロータリーキルン内に入れ、10分間の熟処理を施した。次に、ロータリーキルンから取り出した材料を容器に移し、空气中で室温から250℃まで2℃／分程度の速度で昇温させて、250℃で1時間保持する不融化处理を施した。その後、窒素雰囲気中で600℃、1時間保持の炭化処理を施し、熟処理終了後、余剰の活性炭粉末をふるいで除去して、中空状活性炭成形物

を得た。次に、この中空状活性炭成形物を、ポリ塩化ビニリデン樹脂10%メチルエチルケトン溶液中に浸漬して十分に溶液を含浸させた後、この外表面にチタニア1 T-P-Cを十分にまぶして付着させてからそのままチタニア1 T-P-C中に埋設して、窒素雰囲気中で700℃、1時間保持の熱処理を施し、熱処理終了後、余剰のチタニア1 T-P-Cをふるいで除去して、中空状活性炭成形物外表面への二酸化チタン粉末の固着強度を高めポリ塩化ビニリデン樹脂粉末を活性炭化した、外径約5mmのほぼ球状の中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

【0021】〈実施例8〉実施例1で得た中空状活性炭成形物を、スノーテックス20（日産化学工業（株）製の無水珪酸のコロイド水溶液：無水珪酸含有量約20%）中に浸漬して十分にスノーテックス20を含浸させた後、この外表面にTITONO・R-7Eを十分にまぶして付着させてからそのままTITONO・R-7E中に埋設して、窒素雰囲気中で800℃、1時間保持する熱処理を施し、熱処理終了後、余剰のTITONO・R-7Eをふるいで除去して、実施例2と同様に二酸化チタン粉末の固着強度が高い、外径1200~2000μmの球状の中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

【0022】〈実施例9〉実施例1で得た中空状活性炭成形物を、ポリ塩化ビニリデン樹脂10%メチルエチルケトン溶液中に浸漬して十分に溶液を含浸させた後、この外表面にテフポリマー-MBTPを十分にまぶして付着させ、これをTITONO・R-7E中に埋設して、窒素雰囲気中で700℃、1時間保持する熱処理を施し、熱処理終了後、余剰のTITONO・R-7Eをふるいで除去して、実施例2と同様に二酸化チタン粉末の固着強度が高い、外径1200~2000μmの球状の中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

【0023】〈実施例10〉実施例1で得た中空状活性炭成形物を、スノーテックス20中に浸漬して十分にスノーテックス20を含浸させた後、この外表面にポリ塩

化ビニリデン樹脂粉末とTITONO・R-7Eとを1:5（重量比）に分散混合させた粉末を十分にまぶして付着させ、これをTITONO・R-7E中に埋設して、窒素雰囲気中で800℃、1時間保持する熱処理を施し、熱処理終了後、余剰のTITONO・R-7Eをふるいで除去して、中空状活性炭成形物外表面への二酸化チタン粉末の固着強度を高めポリ塩化ビニリデン樹脂粉末を活性炭化した、外径1200~2000μmの球状の中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

【0024】〈実施例11〉実施例4で得た活性炭成形物を、メチルエチルケトン中に浸漬して十分にメチルエチルケトンを含浸させた後、この外表面にポリ塩化ビニリデン樹脂粉末とTITONO・R-7Eとを1:5（重量比）に分散混合させた粉末を十分にまぶして付着させ、これをTITONO・R-7E中に埋設して、窒素雰囲気中で700℃、1時間保持の熱処理を施し、熱処理終了後、余剰のTITONO・R-7Eをふるいで除去して、活性炭成形物外表面への二酸化チタン粉末の固着強度を高めポリ塩化ビニリデン樹脂粉末を活性炭化した、外径400~900μmの球状の中空状活性炭・二酸化チタン複合体を得た。

【0025】以上、各例で得られた物について、それぞれ一定量を電磁ふるい振とう器で、振動数毎分3000、振幅2mm、時間5分間、5.0メッシュ標準ふるいの条件で振とう試験を実施し、脱落了二酸化チタン粉末量を比較することで、二酸化チタン粉末の中空状活性炭成形物への固着強度の評価をした。なお、評価は振とう試験前に中空状活性炭成形物外表面に固着していた二酸化チタン粉末量に対する、振とう試験後の二酸化チタン粉末脱落量の比率とし、◎：脱落率10%未満、○：脱落率10%以上~30%未満、△：脱落率30%以上~50%未満、×：脱落率50%以上とする。その結果を表1に示す。

【0026】

【表1】



	評 価		評 価
実施例 1	△	実施例 7	○
実施例 2	○	実施例 8	○
実施例 3	◎	実施例 9	◎
実施例 4	△	実施例 10	◎
実施例 5	△	実施例 11	◎
実施例 6	◎		

## 【0027】

【発明の効果】本発明の中空状活性炭・二酸化チタン複合体は、吸着性、軽量性など優れた性能を有する中空状活性炭成形物の外表面に、光の照射により環境汚染物質等を分解、無害化させる性能を有する二酸化チタン粉末

が固着されたものであり、活性炭の有する有害物質吸着能と二酸化チタンの有する有害物質分解能とを共有する機能性複合体たり得る。また、本発明の製造方法によれば、この中空状活性炭・二酸化チタン複合体を複雑な工程なしに容易に製造することができる。